PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-023684

(43) Date of publication of application: 26.01.2001

(51)Int.CI.

H01M 10/40

(21)Application number : 11-188740

(71)Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO

LTD

MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing:

02.07.1999

(72)Inventor: OURA TAKAFUMI

IWAMOTO KAZUYA NAKANISHI SHINJI UEDA ATSUSHI KOSHINA HIDE

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a secondary battery with excellent charge/discharge characteristics particularly at low temperatures by using an electrolyte having a solute dissolved in a mixed solution of a cyclic carboxylic acid ester with a cyclic carbonic acid ester soluble in the cyclic carboxylic acid ester having at least one unsaturated bond. SOLUTION: A cyclic carboxylic acid ester is a ?-butyrolactone, ?- valerolactone, a-acetyl-?-butyrolactone or the like, a cyclic carbonic acid ester is a vinylene carbonete, 3-methyl vinylene carbonete, 3,4-dimethyl vinylene carbonete or the like and the content is preferably 0.5-20 vol.%. All electrolyte is LiClO4, LiAsF6 or the like. A positive electrode material of a battery is preferably has a composite oxide containing a lithium and one kind or more of transition metal as a main component. A negative electrode material is constituted by using a material capable of doping/dedoping a metal lithium and the lithium. An electrolyte solution can be used in a lithium ion secondary battery using a graphite for the negative electrode.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出際公開番号 特開2001-23684

(P2001-23684A)

(43)公開日 平成13年1月28日(2001.1.28)

(51) Int.CL1

餓別紀号

FI

ターマコード(参考)

HOIM 10/40

HO1M 10/40

A 5H029

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 7 頁)

(21)出類番号

特駁平11-188740

(71)出職人 000005821

21

(22)出顧日

平成11年7月2日(1999.7.2)

大阪府門真市大学門真1006番迫

松下電器產業株式会社

V4VV0LVV0

(71) 出題人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 尾油 孝文

大阪府門真市大字門真1006番地 松下鐵器

産業株式会社内

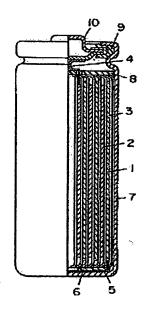
(74)代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終質に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池 (57) [要約]

【課題】 エネルギー密度が高く、低温環境下における 充放電特性に優れた非水電解液二次電池を提供する。 【解決手段】 電解液に低温環境下で高電導度を有する 環状カルボン酸エステルを用いる。さらに環状カルボン 酸エステルの選元分解を抑制するために、炭素一炭素不 飽和結合を少なくとも1つ有する環状炭酸エステルを添 加する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 環状カルボン酸エステルと前記環状カルボン酸エステルに可溶性で、かつ不飽和結合を少なくとも1つ有する環状炭酸エステルとの温合溶媒に溶質を溶解させた電解質を用いる非水電解質二次電池。

【請求項 2】 前記環状カルボン酸エステルが、マープチロラクトンおよびその誘導体(化1)(R1~R6は独立であって、それぞれ水素、ハロゲン、または炭素数1~6のアルキル基、アセチル基から選ばれる官能基)から選ばれる1種以上からなる請求項 1記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】 前記環状炭酸エステルが、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、およびその誘導体からなる群から選択される1種以上である請求項 1記載の非水電解質二次電池。

【諸求項 4】 前記環状炭酸エステルは前記環状カルボン酸エステルに対し、 0.5~20体積%の割合で混合される諸求項 1記載の非水電解質二次電池。

【詩求項 5】 電解液がマーブチロラクトン、マーバレロラクトン、αーメチルーマーブチロラクトンの群から選ばれる1種類以上の環状カルボン酸エステルと、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートの群から選ばれる1種類以上の環状が酸エステルとの退合物であって、前記環状炭酸エステルの前記環状力ルボン酸エステルに対する退合割合が、0、5~20体域%であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 6】 正極活物質がリチウム 含有遷終金属酸化物であ り、負極材料が黒鉛であ る請求項 1~5のいずれかに記載の非水壺解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

[0001]

発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池の、特に低温環境下における充放電特性の改良を目的とした非水系電解液の溶媒の改良に関するものである。 【0002】

【従来の技術】近年、パソコンおよび携帯電話等の電子機器の小型経量化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として高エネルギー密度を有する二次電池が要求されている。中でもリチウムを活物質とする事が、まな電池とは高電圧、高エネルギー密度をする電池として期待が大きい。従来、この電池には負債に金属リチウム、正確に二硫化モリブデン、二酸化マン

ガン、五酸化パナジウム などが用いられ、3V級の電池が実現されていた。

【0003】しかしながら、負極に金属リチウム を用い た場合、充電時に樹枝状 (デンドライト状) リチウム の 析出が起こり、充放電の繰り返しとともに極板上に堆積 した樹枝状リチウム が、極板から遊離し、電解液中を浮 遊し、正極と接触して微少短絡を起こす結果、充放電効 率が100%未満となり、サイクル寿命が短くなるとい う問題があった。また、樹枝状リチウム は表面核が大きく、反応活性が高いため、安全面に課題を有していた。 【0004】この課題を解決すべく、最近は金属リチウ ム にかえて炭素材を用い、正極に Li CoO2や LiN i O2、Li Mn 2O 4等のリチウム に対して 4 V 級の電 圧を示すリチウム 含有速移金属酸化物を用いたリチウム イオン二次電池の研究が権力的にすすめられ、すでに商 品化されている。この電池では負極においてリチウム は **炭素中にイオンとして吸蔵 された状態で存在するため、** 従来の金属リチウム を用いた負極でみられた微枝状リチ ウム は折出せず、非常に安全面で信頼性が高められた。 【0005】以上のように非水電解質二次電池、特にリ チウム イオン二次電池では正極、負極の特性ももちろん 重要であ るが、良好な特性を得るためにはリチウム イオ ンの移送を担う非水電解液の特性も重要である。 この非 水電解液を構成する非水溶媒としては、通常、電解質の 溶解性の高い高誘電率溶媒と電解質イオンの移送能力の 高い低粘性溶媒を組み合わせて用いている。例えば高誘 電津溶線であ るエチレンカーボネート (EC) やプロビ レンカーボネート (PC) などの環状カーボネートと低 粘性溶媒であ るジメチルカーボネート(DMC)、ジェ チルカーポネート(DEC)、 エチルメチルカーポネー ト(EMC)等の非環状カーボネートを退合してなる電 解液は高い導電率が得られ、従来より汎用されている。 [0006]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記E Cは凝固点が38℃付近と高く、単独で用いる場合、凝 固点は溶質との温合による凝固点降下を見込んでもせい ぜいりて程度までしか下がらず、上記のように低粘性で かつ低級固点の溶媒と混合することにより低温特性を確 保している。しかし、温合溶媒においても、ECを含有 していることからその影響は少なからず残り、十分な低 温特性が確保できていないのが現状である。そこで、及 固点が-49℃と低く、かつ高誘電率を有する別の環状 カーボネートのPCを用いた電解液が提案されている が、ECを用いた電解液に比べ、改善は見られるもの の、PCはECと同様、粘性が高く、他の溶媒と混合し て用いてもやはり低温特性は十分ではない。 さらに結晶 性の高いグラファイトを負極に用いた電池に使用した場 合、P Cはこのグラファイトによって分解されるという 課題がある。ここで、環状カーボネートに代わる高誘電 率溶媒として、環状カルボン酸エステルが考えられる。 環状カルボン酸エステルとして、例えばマープチロラクトンはPC同様、凝固点が-45℃と低く、がつ高誘電車を有しており、さらに低温における導電率はPCをはるかに上回ることからリチウム 電池には非常に好ましい溶媒である。しかしながら、環状カルボン酸エステルは退元分解しやすく、負極に低低の電位の材料、例えばグラファイトを用いた場合、充電時に負極の電位で分解し、結果的に不可逆容量が増大し充放電効率が低下する。【0007】本発明は、このような課題を解決し、特に低温時の充放電特性の優れた非水電解質二次電池を提供するものである。

【課題を解決するための手段】上記課題を解決すべく、 本願発明者らが鍛産検討を重ねた結果、ラクトンに炭素 - 炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する環状炭酸エス テルを添加することにより非水電解質二次電池に適用可 能で、優れた低温特性を与える電解液が得られることを 見い出した。炭素-炭素不飽和結合を有しない環状炭酸 エステル、例えばECについてはAurbachら (J. Electrochem. Soc., 138, 529)等により報告されているように選元時に開環し 二量化することにより負極表面上に被牒 (不働態層) を 形成する。この彼既はリチウム イオン周囲の溶媒分子の 挿入を阻止する物理的パリアーを構成する。 これに類似 した電解液として特開平 11-31525号公報にy-プチロラクトン (GBL) にECを添加した電解液が報 告されているが、この電解液の場合、GB Lの選元分解 電位は 1. 4 V (v s. Li/Li+) であ るのに対 し、E Cの逸元分解電位は1、 DV(vs. Li/Li りとGBLより卑な電位であるため、ECの選元によ る被膜が形成される以前にGBLの選元分解が進行し、 GBLの分解反応を抑制する被膜となり難い

【0009】一方、炭素一炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルでは、遠元時にまず不飽和結合部で重合し、その後日との場合に見られる開戦二量化が進固なかまっため、GBLの設元分解を抑制するこのである。例えば、該環状炭酸エステルの1つである。例えば、該環状炭酸エステルの1つである。例えば、該環状炭酸エステルの1つである。例えば、該環状炭酸エステルの1つである。では、1000円では

【0011】以上の結果から、環状カルボン酸エステルに炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルを添加して電解液を構成することにより、低温下でも非常に高い築電率を有する、特に低温環境下での充放電特性に

係れた非水電解質二次電池を提供することができ、特に、従来環状カルボン酸エステルが分解するために使用できなかった負権にグラファイトを用いる電池においても環状カルボン酸エステルを含有する電解液を使用でき、低温特性の向上を図ることができる。 【OO.12】

【発明の実施の形態】本発明の具体的な実施の形態を以下に説明する。本発明の非水電解液二次電池は、高誘電車を存し、特に低温環境下での充放電特性に優れた溶媒として環状カルボン酸エステルに炭素-炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する環状炭酸エステルを添加したものを用いることとする。

【001.3】なお、球状カルボン酸エステルとしては、マーブチロラクトン、マーパレロラクトン、ローアセチルーマーブチロラクトン、ローメチルーマーブチロラクトン、ローアンゲリカラクトン、ローメチレンーマーブチロラクトン、マーオクタノカサンラグトン、マーメチルーマーデカノラクトン等が挙げられる。

【〇〇14】添加する炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルとしては、ビニレンカーボネート(VC)、3-メチルビニレンカーボネート、3,4-ジメチルビニレンカーボネート、3・4-ジエチルビニレンカーボネート、3・7ロビルビニレンカーボネート、3・4-ジフェニルビニレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ビニアンカーボネート、ビニアンカーボネート、ビニア・ジア・ジャンカーボネート、ビニア・ジャンカーボネート(VEC)等が挙げられる。【〇〇15】なお、上記環状炭酸エステルの含有量は0、5~20体検%であることが好ましい。【〇〇16】また、上記環状炭酸エステルの含有量は0、5~20体検%であることが好ましい。【〇〇16】また、上記環状炭酸エステルの含有量は

【DO16】また、上記非水溶媒に溶解させる電解質は、本発明では特に限定されず、非水電解液二次電池で通常用いられているものがいずれも使用できる。具体的には、LiClO4 LiAsF6、LiPF6、LiBF4、LiCF3SO3、LiN(CF3SO2)2、LiN(CF3SO2) (C4F9SO2)、LiB [C6F3 (CF3)2-3,5]4等が使用できる。

【0017】一方、上記非水電解液を用いた電池の正極、負極としては、通常この種の非水電解液二次電池で用いられるものが使用される。まず正極材料としては、電池容量を向上させ、エネルギー密度を高める点がら、リチウムと一種以上の遊移金属を含有する複合酸化物(リチウム 含有透移金属複合酸化物)を主体とすることが好ましい。例えば、は一×MO2(式中、Mは1種以上の透移金属を表し、×は電池の充放電状態により異なり、通常の、05m×110である)で表されるリチウム含有透移金属複合酸化物を主体とする活物質が適している。このLixMO2において、変移金属MはCo、N

i、Mnの少なくとも一種であることが好ましい。この他、リチウム 含有速移金属複合酸化物としては LixMn204で表されるものを用いてもよいが、本願発明では特に限定されない。

【0019】以上のような正極材料、負極材料は結構制 および導電剤と温練し極板に加工するが、温練する結構 剤および導電剤は従来公知のものがいずれも使用可能で ある。

【0020】なお、電池の形状は、円筒型、角形、コイン型、ボタン型、大型等の種々の形状にすることができ、正極、負極の態様をそれに応じて変更すればよい。 【0021】

【実施例】(作製したセルの構造)以下、本発明の実施 例を図面を参照しながら説明する。

(0022) 国1に本実施例で用いた円筒型非水電解液 二次電池(直径18mm、総高65mm)の縦断面図を 示す。この図より明らかなように、ゼパレータ1を回り て、帯状正極板2と負極板3を複数回渦巻板10を打して、棒板群が構成される。正極板2と負極板3に対して でもかかいまっと、製正極リード板4およびニッケル製チレン樹脂製度部経縁板5を装るし、ニッケルメッキ他リード板5を溶接している。極板群の上下にポリエリエリンが開いまでは、ニッケ板5の機能がある。大型10年では、10年で 板 1:0 装着 し、電池ケース 7 の主縁部をかしめ封口 し、 電池が完成する。

【0023】正極はLi2CO3とCo3O4を混合し、900でで10時間焼成して合成したLiCoO2100重量部に準電材としてアセチレンブラック3重量部、結業剤としてポリ四フッ化エチレン7重量部を混合し、LiCoO2に対し1%カルボキシメチルセルロース水溶液100重量部を加え、投拌混合しベースト状の正極合剤を得た。そして、厚さ30μmのアルミニウム指を集電体とし、その両面に前記ペースト状正極合剤を途布し、乾燥後圧延ローラーを用いて圧延を行い、所定寸法に裁断して正極板とした。

【0024】また、負極は以下のように作製した。まず、平均粒径が約20mmになるように粉砕、分級した 製片状黒鉛と結毛剤のスチレン/ブタジェンゴム 3重量 部を退合した後、黒鉛に対し1%カルボキシメチルセル ロース水溶液100重量部に加え、損拌退合しペースト 状負極合剤とした。厚さ20mmの銅箔を集電体とし、 その両面にペースト状の負極合剤を塗布し、乾燥後圧延 でした。原本では、所定寸法に栽断して負極 板とした。

【0025】そして、上述のように作製した帯状の正 極、負極および厚さ25 pmの微多孔性ポリエチレン樹 脂製セパレータを調養状に参回し、非水・酸解液には各実 施例において調整した溶媒に1.5モルノリットルのし トF6を溶解したものを用い、これを注液した後密封 口した。

【0026】(実施例1)非水電解液の溶媒としてマープチロラクトン(GBL)にビニレンカーポネート(VG)を5体積%添加したものを用いて上記の電池を作製し、本発明の電池1とした。

【ロロ27】(比較例1)非水電解液の溶媒としてャーブチロラクトン(GBL)を単独で用いて上記の電池を作製し、比較の電池1とした。

【0028】(比較例2)非水電解液の溶媒としてャープチロラクトン(G B L)にエチレンカーボネート(E C)を5体験%添加したものを用いて上記のセルを作製 し、比較の電池2とした。

【0029】本発明の電池および比較の電池を環境温度 20℃で、充放電電流は300mA、充電終止電位を 4.1%、放電終止電位3.0Vの定電流充放電を行っ た。3サイクル後の電池内のガス発生量を測定した。結 果を表 1に示す。

[0030]

[主 1]

		r:	T
	本発明の電池1	比較の電池1	比較の電池2
ガス発生量	1. 2cc	21cc	17ce

【0031】表1からわかるように、GB Lを単独で電解液溶媒に用いた比較の電池1ではGB Lの選元分解がおこり、充放電中に電池内のガス発生量が等しく増大している。GB LにECを添加した溶媒を用いた比較の電池2においてもGB Lの選元分解は抑制できず、電池内のガス発生量は無添加に対し減少はほどんど認められなかった。一方、V Cを添加した溶媒を用いた本発明のかった。一方、V Cを添加した溶媒を用いた本発明のおれていることがわか。これにより、GB LにV Cを添加した電解液を用いた場合、GB Lを単独、もしくはE C と退合して用いた場合に比べ、大幅にガス発生量を低減できることがわかった。

【0032】(実施例2)表2に示す各種電解液を用いた電池の低温環境下における放電特性を比較した。試験条件は、充電は環境温度20℃を上限電圧を4.2Vに設定して、最大電流1050mAで2時間30分定電流、定電圧充電で行った。放電はこの充電状態の電池を電流20℃と-20℃で放電電流1500mA、放電移止電位3.0Vの定電流放電を行った。20℃における放電客量に対する-20℃における放電容量に対する-20℃における放電容量に対する-20℃における放電容量に対する-20℃における放電容量に対する-20℃における放電容量に対する-20℃における放電容量に対する-20℃における放電容量に対する-20℃における放電容量を表記に示す。

[美2]

電池	溶媒(統加体積比率)	容量維持率 (-20℃/20℃)
11	GBL+VC (5vol%)	7.4%
12	7-1-107917+ V.C (5vols)	7.2%
13	a-7tf#-GBL+VC(5vol%)	67%
14	α-/94-GBL+VC(5vol%)	7.2%
15	a-Tun' 497551u+ V C (5vols)	6.8%
16	αーパチレンーGBL+VC(5vol3i)	6 9 %
17	G B L + V E C (5vo 1%)	68%
18	γ-パレロラクトン+ V E C (5vol\$)	6 6 %
19	a-714-GBL+VEC (5vol9)	62%
20	aーメチルーGBL+VEC(5vol%)	6 7 %
21	α - アンケ・リカラタトン + V E C (5vol%)	6 3 %
22	α-/f/V-GBL+VEC(5volk)	62%
23	EC	-20℃で電解液凍糖
24	EC/EMC=25/75	35%
25	PC	充放電不可
26	P.C.+ V.C.(5vol%)	4.0%

【0034】ECを単独で用いた電解液は凝固点が高いため、-20℃では電解液が凍 結し、電池23は作動しなかった。そこで、低凝固点のエチルメチルカーボネート(EMC)との退合電解液を用いて、電池24を作製したが35%程度と容量維持率は低く、低温特性は十分とは言えない。また、PCを単独で用いた電解液を用い

た電池25は負極にグラファイトを用いたため、充電時 にP-Cが分解され充放電反応ができなかった。電池26 のV-Cを添加した電解液を用いた場合、負極表面に形成 した被膜によりP-Cのグラファイト上での分解を抑制し 充放電が可能となる。しかし、容量維持率は40%と低 く、E-C/-E-M-C温合溶解と同様、十分な低温特性は得 られなかった。それに対し、 各種ラクトンに炭素・炭素 不飽和結合を有する環状炭酸エステルを添加した電解液 を用いた電池11~22は62~74%と、非常に高い 容型維持率を示し、EC、PCを単独もしくは他の溶媒 を通信して用いた電解液を用いた電池に比べ低温特性が 第しく向上した。

【0035】(実施例3)以上の結果から、炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルを環状カルボン酸エステルに添加することにより、低温特性が著しく向上することがわかったが、VCは凝固点が22でと高いため、添加量が多すぎる場合、低温特性が低下するおそれがある。そこで、VCの退合比について検討した。環状

カルボン酸エステルとしてGBLを用い、VC添加量を変化させたときの低温環境下における放電特性を比較した。試験条件は、充電は環境温度20℃で上限電圧を4、2Vに設定して、最大電流1050mAで2時間30分定電流・定電圧充電で行った。放電はこの充電状態の電池を環境温度20℃と-20℃で放電電流1500mA、放電終止電位3、0Vの定電流放電を行った。20℃における放電容量に対する-20℃における放電容量に対する-20℃における放電容量に対する-20℃における放電容量に対する-20℃における放電的容量維持率とする。各種電解液の低温環境下での容量維持率を表。に示す。【00.36】

[表3]

2011	雄 媒	-20°C/20°C
21	GBL+VC (0. Irola)	克战武不可
32	GBL+VC (0.5vol5)	65%
23	GBL+VC (tvois)	7.0%
84	GBL+VC (5vols)	74%
36	GBL+VC (19velt)	68%
.26	GBL+VC (20vols)	63%
37	GBL+VC (30welk)	40%

【0037】表3より、VCの添加比率が0.1体統%の電池31ではGBLの遠元分解を抑制する十分な被限が形成されず、いずれの温度でも充放電反応が十分にできなかった。また、VCの添加比率が30体統%の電池37の場合、-20℃における電解液の電導度が低下するため低温時の容量推持率は低下した。このため、VC添加量は良好な低温特性を示した電池32~36の範囲である0.5~20体統%が適当である。

【0038】なお、本実施例では環状カルボン酸エステルおよび炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルについて一部の化合物についてのみ記載したが、その他の環状カルボン酸エステルおよび炭素-炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルについても同様の効果が得られており、本発明はここに記載の実施例に規定されるものではない。

[0039]

【発明の効果】以上のように本発明では、電解液に環状カルボン酸エステルに炭素ー炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する環状炭酸エステルを添加することを特徴とする。炭素ー炭素不飽和結合を寄する環状炭酸エステルでは、選元時にまず不飽和結合の部で直合し、その後日のの場合にみられる開環立重化が進行する。その際、形成

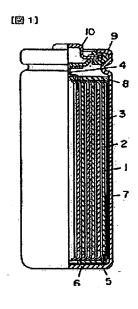
される不動態層はより緻密で強固なものとなり、環状カルボン酸エステルの選元分解を抑制することが可能になる。その結果、高誘電率を有し、特に低温時の充放電特性を向上させる。特にグラファイトを負極に用いたリチウム イオン二次解決を見出し、特性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施例における円筒型リチウム イオンニ次電池の縦断面図

【符号の説明】

- 1 セパレータ 2 正極版
- 3 負極板
- 4 正極リード板
- 5 負極リード板
- 6 底部絶縁板
- 7 電池ケース B 上部絶縁板
- 9 ガスケット
- 10 封口板



フロントページの読き

(72)発明者 岩本 和也

大阪府門真市大字門真1008番地 松下電器

産業株式会社内

(72)発明者 中西 真二 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内

(72)発明者 上田 敦史

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内

(72) 発明者 越名 秀

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内 Fターム(参考) 5H029 AJ02 AK03 AL02 AL03 AL04

ALOS ALO7 ALO8 AL16 AMO3 AMO5 AMO7 BJ02 BJ03 BJ14

HJ07